

51

Int. Cl. 2:

C 07 D 319/06

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 D 317/32

A 01 N 9/20

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 55 549 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 55 549

21

Aktenzeichen:

P 27 55 549.3

22

Anmeldetag:

13. 12. 77

43

Offenlegungstag:

22. 6. 78

31

Unionspriorität:

32 33 31

16. 12. 76 Schweiz 15824-76

9. 8. 77 Schweiz 9738-77

9. 11. 77 Schweiz 13682-77

54

Bezeichnung:

Phenylformamidine und ihre Salze mit anorganischen und organischen Säuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in der Schädlingsbekämpfung

71

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

74

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

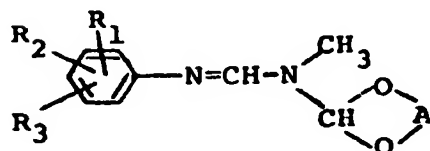
Erfinder:

Szczepanski, Henry, Dr., Reinach (Schweiz)

BEST AVAILABLE COPY

DE 27 55 549 A 1

1. Ein Phenylformamidin der Formel

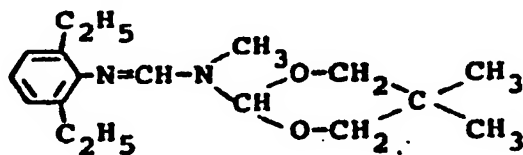


worin R_1 , R_2 und R_3 je Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl, R_4 C_1 - C_4 -Alkyl und A $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-\underset{\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \end{smallmatrix}}{C}-CH_2-$, $-CH_2-\underset{\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ | \end{smallmatrix}}{C}-CH_2-$

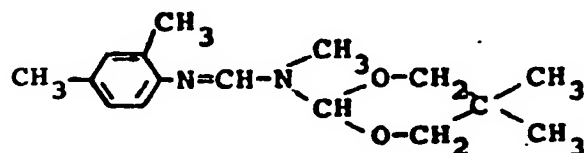
oder $-\underset{\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \end{smallmatrix}}{C}-\underset{\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \end{smallmatrix}}{C}-$ bedeuten.

2. Ein Phenylformamidin gemäss Anspruch 1 worin R_1 Chlor, Brom, Methyl, Aethyl, Isopropyl oder Trifluormethyl, R_2 und R_3 je Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Aethyl, Isopropyl oder Trifluormethyl und A $-CH_2-\underset{\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \end{smallmatrix}}{C}-CH_2-$ oder $-\underset{\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \end{smallmatrix}}{C}-\underset{\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \end{smallmatrix}}{C}-$ bedeuten.

3. Das Phenylformamidin gemäss Anspruch 2 der Formel

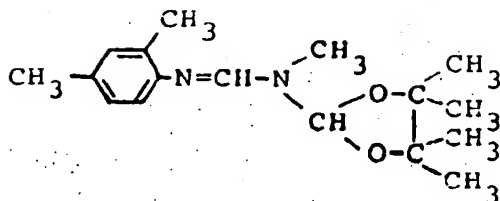


4. Das Phenylformamidin gemäss Anspruch 2 der Formel

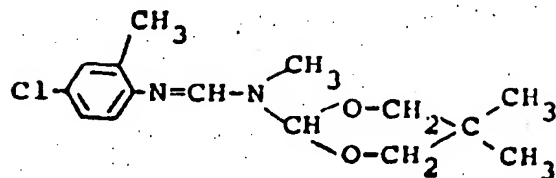


- 18 -
2

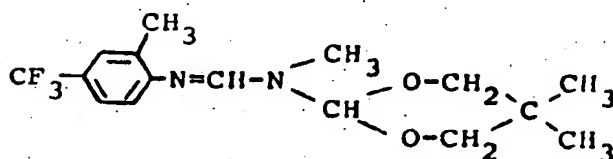
5. Das Phenylformamidin gemäss Anspruch 2 der Formel



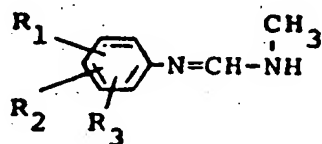
6. Das Phenylformamidin gemäss Anspruch 2 der Formel



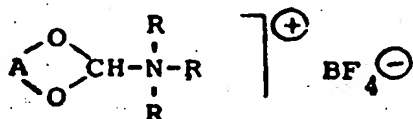
7. Das Phenylformamidin gemäss Anspruch 2 der Formel



8. Verfahren zur Herstellung eines Phenylformamidines gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel



umsetzt, worin R_1 , R_2 , R_3 und A die im Anspruch 1 angegebene

809825/0813

Bedeutung haben und R für C₁-C₅-Alkyl steht.

9. Ein Schädlingsbekämpfungsmittel, welches als aktive Komponente ein Phenylformamidin gemäss Anspruch 1 und geeignete Träger und/oder andere Zuschlagstoffe enthält.

10. Verwendung eines Phenylformamidines gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von verschiedenartigen tierischen und pflanzlichen Schädlingen.

11. Verwendung gemäss Anspruch 10 zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Akarina.

4

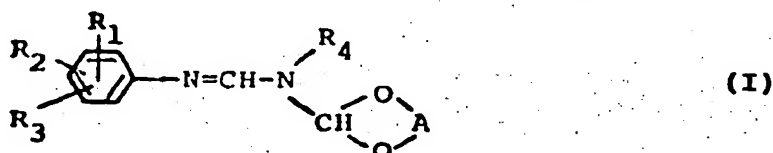
Case 5-10874/1-3/=

CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel/Schweiz

Phenylformamidine und ihre Salze mit anorganischen und organischen Säuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in der Schädlingsbekämpfung

Die vorliegende Erfindung betrifft Phenylformamidine und ihre Salze mit anorganischen und organischen Säuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in der Schädlingsbekämpfung.

Die Phenylformamidine haben die Formel



worin R_1 , R_2 und R_3 je Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl

R_4 C_1 - C_4 -Alkyl und

A $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}-CH_2-$

$-CH_2-\underset{\substack{| \\ C_2H_5}}{C}-CH_2-$ oder $\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}-$ bedeuten.

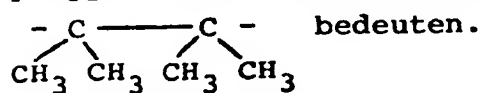
Unter Halogen sind dabei Fluor, Chlor, Brom oder Jod, insbesondere aber Chlor oder Brom, zu verstehen.

Die für R_1 , R_2 , R_3 und R_4 in Frage kommenden Alkyl- und Alkoxygruppen können verzweigt oder geradkettig sein. Beispiele solcher Gruppen sind: Methyl, Methoxy, Aethyl, Aethoxy, Propyl, Propoxy, Isopropyl, n-, i-, sek.-, tert. Butyl.

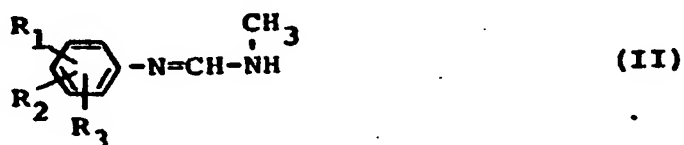
809825/0813

Für die Salzbildung kommen anorganische Säuren wie beispielsweise HCl , H_2SO_4 , HBr und H_3PO_4 und als organische Säuren beispielsweise gesättigte oder ungesättigte Mono-, Di- und Tricarbonsäuren wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Bernsteinsäure und Zitronensäure in Betracht.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 Chlor, Brom, Methyl, Aethyl, Isopropyl oder Trifluormethyl, R_2 und R_3 je Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Aethyl, Isopropyl- oder Trifluormethyl und A $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ oder



Die Phenylformamidine der Formel I können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man beispielsweise eine Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel



umsetzt.

In den Formeln II und III haben R_1 , R_2 , R_3 und A die für die Formel I angegebene Bedeutung und R steht für C_1 - C_5 -Alkyl. Das Verfahren wird bei einer Temperatur von 0 bis 120°C , vorzugsweise bei 10 bis 50°C bei normalem oder erhöhtem Druck und gegebenenfalls in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich z.B. Aether und ätherartige Verbindungen wie Dioxan, Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran; Amide wie N,N-dialkylierte Carbonsäureamide; aliphatische, aromatische sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Chlorbenzol; Nitrile wie Acetonitril; Dimethylsulfoxid und Ketone wie Aceton und Methyläthylketon.

Die Ausgangsstoffe der Formeln II und III sind bekannt oder können analog bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich zur Bekämpfung von verschiedenartigen tierischen und pflanzlichen Schädlingen. So besitzen sie nematizide Eigenschaften und können beispielsweise zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Nematoden eingesetzt werden. Sie eignen sich auch zur Bekämpfung von Viren, Bakterien und pflanzenpathogenen Pilzen.

Insbesondere eignen sich die Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung von Insekten, phytopathogenen Milben und von Zecken z.B. der Ordnungen Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera, Heteroptera, Diptera, Acarina, Thysanoptera, Orthoptera, Anoplura, Siphonoptera, Mallophaga, Thyssanura, Isoptera, Psocoptera und Hymenoptera.

Vor allem eignen sich Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, insbesondere von pflanzenschädigenden Insekten, insbesondere von pflanzenschädigenden Frassinsekten, in Zier- und Nutzpflanzen, insbesondere in Baumwollkulturen (z.B. gegen *Spodoptera littoralis* und *Heliothis virescens*) und Gemüsekulturen (z.B. gegen *Leptinotarsa decemlineata* und *Myzus persicae*).

Die Wirkstoffe der Formel I zeigen auch eine sehr günstige Wirkung gegen Fliegen wie z.B. *Musca domestica* und Mückenlarven.

Die akarizide bzw. insektizide Wirkung lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden und/oder Akariziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze eignen sich z.B. org. Phosphorverbindungen; Nitrophenole und deren Derivate; Formamidine; Harnstoffe; pyrethrinartige Verbindungen sowie Karbamate und chlorierte Kohlenwasserstoffe.

Mit besonderem Vorteil werden Verbindungen der Formel I auch mit Substanzen kombiniert, welche einen verstärkenden Effekt ausüben. Beispiele solcher Verbindungen sind u.a.: Piperonylbutoxid, Propinyläther, Propinyloxime, Propinylcarbamate und Propinylphosphonate, 2-(3,4-Methylen-dioxyphenoxy)-3,6,9-trioxaundecan, S,S,S-Tributylphosphorotrithioate.

Die Verbindungen der Formel I können für sich allein oder zusammen mit geeigneten Trägern und/oder Zuschlagstoffen eingesetzt werden. Geeignete Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen wie z.B. natürlichen oder regenerierten Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- und/oder Düngemitteln. Zur Applikation können die Verbindungen der Formel I zu Stäubemitteln, Emulsionskonzentraten, Granulaten, Dispersionen, Sprays, zu Lösungen oder Aufschlämmungen in üblicher Formulierung, die in der Applikationstechnik zum Allgemeinwissen gehören, verarbeitet werden. Ferner sind "cattle dips", d.h. Viehbäder, und "spray races", d.h. Sprühgänge, in denen wässrige Zubereitungen verwendet werden, zu erwähnen.

Die Herstellung erfindungsgemässer Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen von Wirkstoffen der Formel I mit den geeigneten Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber den Wirkstoffen inerten Dispergier- und Lösungsmitteln. Die Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen und angewendet werden:

Feste Aufarbeitungsformen:

Stäubemittel, Streumittel, Granulate (Umhüllungsgranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate);

Flüssige Aufarbeitungsformen:

- a) in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate: Spritzpulver (wetable powders), Pasten, Emulsionen;
- b) Lösungen.

Der Gehalt an Wirkstoff in den oben beschriebenen Mitteln liegt zwischen 0,1 bis 95%.

Die Wirkstoffe der Formel I können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

Stäubemittel: Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

- a) 5 Teile Wirkstoff,
95 Teile Talkum;
- b) 2 Teile Wirkstoff,
1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
97 Teile Talkum.

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen.

Granulat: Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile Wirkstoff,
0,25 Teile Epichlorhydrin,
0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
3,50 Teile Polyäthylenglykol,
91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3-0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht und anschliessend das Aceton im Vakuum verdampft.

Spritzpulver: Zur Herstellung eines a) 40%igen, b) und c) 25%igen d) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

- a) 40 Teile Wirkstoff,
5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz,
1 Teil Dibutyl-naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,
54 Teile Kieselsäure;
- b) 25 Teile Wirkstoff,
4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,
1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-
Gemisch (1:1),
1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,
19,5 Teile Kieselsäure,
19,5 Teile Champagne-Kreide,
28,1 Teile Kaolin;
- c) 25 Teile Wirkstoff,
2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyoxyäthylen-Äthanol,
1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-
Gemisch (1:1),
8,3 Teile Natrimaluminiumsilikat,
16,5 Teile Kieselgur,
46 Teile Kaolin;
- d) 10 Teile Wirkstoff,
3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten
Fettalkoholsulfaten,
5 Teile Naphthalinsulfonsäure /Formaldehyd-Konden-
sat,
82 Teile Kaolin.

Die Wirkstoffe werden in geeigneten Mischern mit den Zuschlagstoffen innig vermischt und auf entsprechenden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

Emulgierbare Konzentrate: Zur Herstellung eines a) 10%igen b) 25%igen und c) 50%igen emulgierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

- a) 10 Teile Wirkstoff
 - 3,4 Teile epoxydiertes Pflanzenöl,
 - 3,4 Teile eines Kombinationsemulgators, bestehend aus Fettalkoholpolyglykoläther und Alkylaralkyl-sulfonat-Calcium-Salz,
 - 40 Teile Dimethylformamid,
 - 43,2 Teile Xylol;
- b) 25 Teile Wirkstoff,
 - 2,5 Teile epoxydiertes Pflanzenöl,
 - 10 Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykoläther-Gemisches,
 - 5 Teile Dimethylformamid,
 - 57,5 Teile Xylol.
- c) 50 Teile Wirkstoff,
 - 4,2 Teile Tributylphenol-Polyglykoläther,
 - 5,8 Teil Calcium-Dodecylbenzolsulfonat,
 - 20 Teile Cyclohexanon
 - 20 Teile Xylol.

Aus solchen Konzentrationen können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

Sprühmittel: Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 95%igen Sprühmittels werden die folgenden Bestandteile verwendet:

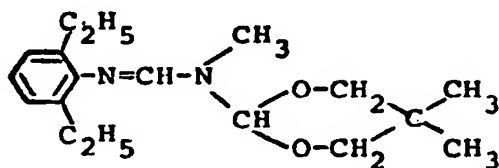
- a) 5 Teile Wirkstoff,
 - 1 Teil Epichlorhydrin,
 - 94 Teile Benzin (Siedegrenzen 160-190°C);
- b) 95 Teile Wirkstoff,
 - 5 Teile Epichlorhydrin.

Beispiel 1

Herstellung von N-(2,6-Diäthylphenyl)-N'-methyl-N'-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-formamidin

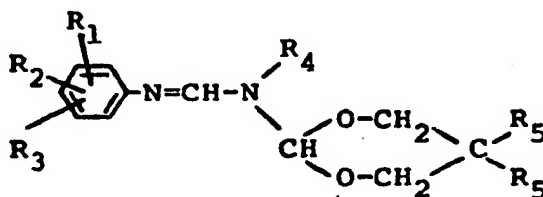
Zu einer Lösung von 8,1 g N-(2,6-Diäthylphenyl)-N'-methyl-formamidin in 20 ml CH_2Cl_2 werden 13,5 g 5,5-Dimethyl-2-triäthylammonium-1,3-dioxolan-tetrafluoroborat (vgl. Synth.1971,312) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 14 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Aether wird auf 0°C abgekühlt und das ausgefallene Triäthylammoniumtetrafluoroborat abfiltriert. Das Filtrat wird eingeeengt und das Produkt aus Hexan umkristallisiert.

Man erhält die Verbindung der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 72°C .

Auf analoge Weise werden auch folgende Verbindungen hergestellt:



Physikalische Daten

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	
2-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	$n_D^{20} = 1,5407$
2-Cl	4-Cl	5-Cl	CH ₃	CH ₃	$n_D^{20} = 1,5492$
2-CH ₃	4-Cl	H	CH ₃	CH ₃	$n_D^{20} = 1,5358$
2-C ₃ H ₇ (1)	H	6-C ₃ H ₇ (1)	CH ₃	CH ₃	Smp.: 136°C
2-CH ₃	4-Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Smp.: 83°C
3-Cl	H	5-Cl	CH ₃	CH ₃	$n_D^{22} = 1,5513$
3-CF ₃	H	5-Cl	CH ₃	CH ₃	$n_D^{22} = 1,4743$
2-CH ₃	H	6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	$n_D^{22} = 1,5232$
2-CH ₃	4-CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	Smp.: 84°C
2-CH ₃	4-CH ₃	5-CH ₃	CH ₃	CH ₃	Smp.: 60-67°C (wachsaartig)
2-CH ₃	4-Cl	5-CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	$n_D^{22} = 1,5421$
2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	CH ₃	$n_D^{22} = 1,5560$
2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Smp.: 55-62°C (wachsaartig)
2-CH ₃	3-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	$n_D^{22} = 1,5360$
2-CH ₃	3-CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Smp.: 43°C
2-CH ₃	4-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Smp.: 50°C

809825/0813

2755549

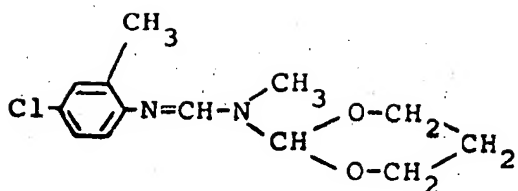
Physikalische Daten

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Physikalische Daten
2-CH ₃	4-CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Smp.: 56°C
2-CH ₃	4-Br	H	CH ₃	CH ₃	Smp.: 67°C
2-CH ₃	4-Br	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Smp.: 65-72°C (wachsaartig)
2-CH ₃	4-OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ = 1,5434
2-CH ₃	4-OCH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²² = 1,5377
2-CH ₃	H	6-C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ = 1,5282
2-CH ₃	H	6-C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²² = 1,5197
2-Cl	H	6-Cl	CH ₃	CH ₃	n _D ²² = 1,5477
2-Cl	H	6-Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Smp.: 73°C
H	4-OC ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	n _D ²² = 1,5414
H	4-OC ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²² = 1,5334
2-CH ₃	4-Cl	H	C ₂ H ₅	CH ₃	n _D ²² = 1,5457
2-CH ₃	4-Cl	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ²² = 1,5359
2-CH ₃	4-Cl	H	C ₄ H ₉ (1)	CH ₃	n _D ²⁰ = 1,5259
2-CH ₃	4-CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	CH ₃	n _D ²⁰ = 1,4983

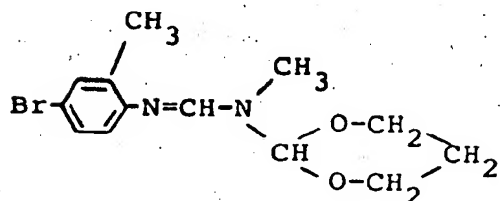
809825/0813

13

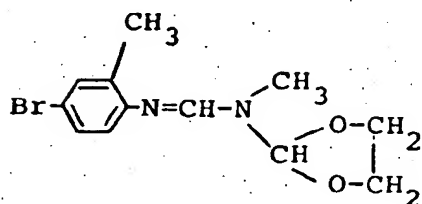
2755549

14
- 12 -

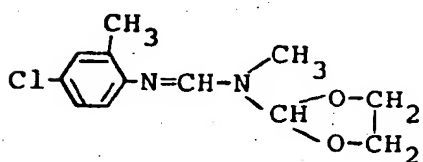
$$n_D^{20^\circ} = 1,5592$$



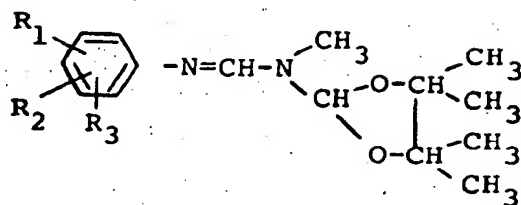
$$n_D^{20^\circ} = 1,5624$$



$$n_D^{20^\circ} = 1,554$$



$$n_D^{20^\circ} = 1,5679$$



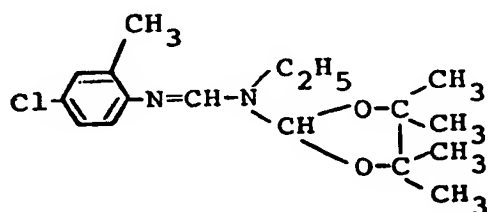
R_1	R_2	R_3	Physikalische Daten
2-CH ₃	4-CH ₃	H	$n_D^{20^\circ} = 1,5321$
2-CH ₃	4-CH ₃	5-CH ₃	$n_D^{20^\circ} = 1,5234$
2-CH ₃	4-Cl	5-Cl	Smp.: 78°C
2-CH ₃	4-Br	H	Smp.: 61°C
2-CH ₃	4-Cl	H	Smp.: 68°C

809825/0813

2755549

15
- 12 -

R ₁	R ₂	R ₃	Physikalische Daten
2-Cl	H	6-Cl	$n_D^{20^\circ} = 1,5145$
2-CH ₃	H	6-C ₂ H ₅	$n_D^{20^\circ} = 1,5198$
2-CH ₃	4-OCH ₃	H	$n_D^{20^\circ} = 1,5341$
2-CH ₃	4-CF ₃	H	$n_D^{20^\circ} = 1,4987$
2-CH ₃	4-OC ₂ H ₅	H	$n_D^{20^\circ} = 1,5349$



Smp.: 65°C

809825/0813

Beispiel 2A) Insektizide Frassgift-Wirkung

Baumwollpflanzen wurden mit einer 0,05%igen wässrigen Wirkstoffemulsion (erhalten aus einem 10%igen emulgierbaren Konzentrat) besprüht.

Nach dem Antrocknen des Belages wurden die Baumwollpflanzen je mit *Spodoptera littoralis*- und *Heliothis virescens*-Larven L₃ besetzt. Der Versuch wurde bei 24°C und 60% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Verbindungen gemäss Beispiel 1 zeigten im obigen Test

eine gute insektizide Frassgift-Wirkung gegen *Spodoptera*- und *Heliothis*-Larven.

B) Systemisch-insektizide Wirkung

Zur Feststellung der systemischen Wirkung wurden bewurzelte Bohnenpflanzen (*Vicia faba*) in eine 0,01%ige wässrige Wirkstofflösung (erhalten aus einem 10%igen emulgierbaren Konzentrat) eingestellt. Nach 24 Stunden wurden auf die oberirdischen Pflanzenteile Blattläuse (*Aphis fabae*) gesetzt. Durch eine spezielle Einrichtung waren die Tiere vor der Kontakt- und Gaswirkung geschützt. Der Versuch wurde bei 24°C und 70% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Verbindungen gemäss Beispiel 1 zeigten im obigen Test systemisch insektizide Wirkung gegen *Aphis fabae*.

Beispiel 3Wirkung gegen Chilo suppressalis

Je 6 Reispflanzen der Sorte Caloro wurden in Plastiktöpfen, die einen oberen Durchmesser von 17 cm aufweisen, verpflanzt und zu einer Höhe von ca. 60 cm aufgezogen. Die Infestation mit *Chilo suppressalis* Larven (L_1 : 3-4 mm lang) erfolgte 2 Tage nach der Wirkstoffzugabe in Granulatform (Aufwandmenge 8 kg Aktivsubstanz pro Hektare) in das Paddy-Wasser. Die Auswertung auf insektizide Wirkung erfolgte 10 Tage nach der Zugabe des Granulates.

Verbindungen gemäss Beispiel 1 wirkten im obigen Test gegen *Chilo suppressalis*.

Beispiel 4Akarizide Wirkung

Phaseolus vulgaris Pflanzen wurden 12 Stunden vor dem Test auf akarizide Wirkung mit einem infestierten Blattstück aus einer Massenzucht von *Tetranychus urticae* belegt. Die übergelaufenen beweglichen Stadien wurden aus einem Chromatographiezerstäuber mit den emulgierten Testpräparaten derart besprüht, dass kein Abfließen der Spritzbrühe eintrat. Nach zwei bis 7 Tagen wurden Larven, Adulte und Eier unter dem Binokular auf lebende und tote Individuen ausgewertet und das Ergebnis in Prozenten ausgedrückt. Während der "Haltezeit" standen die behandelten Pflanzen in Gewächshauskabinen bei 25°C.

Verbindungen gemäss Beispiel 1 wirkten im obigen Test gegen Adulte, Larven und Eier von *Tetranychus urticae*.

- 25 -

Beispiel 5

Wirkung gegen Bodennematoden

Zur Prüfung der Wirkung gegen Bodennematoden wurden die Wirkstoffe in durch Wurzelzellen-Nematoden (*Meloidogyne arenaria*) infizierte Erde gegeben und innig vermischt. In die so vorbereitete Erde wurden in einer Versuchsreihe unmittelbar danach Tomatensetzlinge gepflanzt und in einer anderen Versuchsreihe nach 8 Tagen Wartezeit eingesät.

Zur Beurteilung der nematiziden Wirkung wurden 28 Tage nach dem Pflanzen bzw. nach der Saat die an den Wurzeln vorhandenen Gallen ausgezählt. In diesem Test zeigten Wirkstoffe gemäss Beispiel 1 eine gute Wirkung gegen *Meloidogyne arenaria*.

Beispiel 6

Wirkung gegen Zecken

A) *Rhipicephalus bursa*. Je 5 adulte Zecken bzw. 50 Zeckenlarven wurden in ein Glasröhrchen gezählt und für 1 bis 2 Minuten in 2 ml einer wässrigen Emulsion aus einer Verdünnungsreihe mit je 100, 10, 1 oder 0,1 ppm Testsubstanz getaucht. Das Röhrchen wurde dann mit einem genormten Wattebausch verschlossen und auf den Kopf gestellt, damit die Wirkstoffemulsion von der Watte aufgenommen werden konnte.

Die Auswertung erfolgte bei den Adulten nach 2 Wochen und bei den Larven nach 2 Tagen. Für jeden Versuch liefen 2 Wiederholungen.

B) Boophilus microplus (Larven)

Mit einer analogen Verdünnungsreihe wie beim Test A) wurden mit je 20 sensiblen resp. OP-resistenten Larven Versuche durchgeführt. (Die Resistenz bezieht sich auf die Verträglichkeit von Diazinon). Verbindungen gemäss Beispiel 1 wirkten in diesen Tests gegen Adulte und Larven von *Rhipicephalus bursa* und sensible resp. OP-resistente Larven von *Boophilus microplus*.

Beispiel 7**Wirkung gegen Erysiphe graminis auf Hordeum vulgare**

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,05% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen wurden in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

Verbindungen gemäss Beispiel 1 wirkten in diesem Test gegen *Erysiphe graminis*.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)